

تهیه و مشخصه یابی هیدروژل نانو کامپوزیت مغناطیسی بر پایه CoFe_2O_4 / پلی آکرلیک اسید - g-صمغ گوار

فرشته حسن زاده افروزی^{۱*}، رسول اسمعیلی نیسانی^{۲،۳}، محمد مهدی صالحی^۴، علی ملکی^۵

۱. محقق پسا دکتری، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۲. استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۳. محقق، مرکز بیوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی سیلین، گلیویشه، لهستان.

۴. دانشجو دکترا، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتزهای آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۵. استاد، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتزهای آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

هیدروژل‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی مانند زیست‌سازگاری، زیست تخریب پذیری و قابلیت جذب آب، به‌عنوان بستری‌های ایده‌آل در کاربردهای زیست پزشکی و دارورسانی مطرح هستند. پلیمرهای طبیعی به ویژه صمغ‌ها به دلیل زیست‌سازگاری، آبدوستی و توانایی اصلاح با تغییرات شیمیایی، برای ساخت هیدروژل‌های پیشرفته مناسب هستند. در این پژوهش، یک کامپوزیت جدید با ساختار-GG (*Guar gum-grafted-poly(acrylic acid)/cobalt ferrite*) با هدف بهبود ویژگی‌های عملکردی و ارتقاء کاربردهای زیست پزشکی تهیه شد. کامپوزیت از طریق پلیمریزاسیون پیوندی آکرلیک اسید بر روی صمغ گوار با استفاده از آمونوم پر سولفات به‌عنوان آغازگر تهیه گردید. ذرات مغناطیسی کبالت فریت که از پیش با استفاده از روش هم رسوبی تهیه شدند در حین تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون به محیط واکنش اضافه و در بستر هیدروژل تعبیه شدند و در پایان، با اضافه شدن مخلوط واکنش به محلول بوراکس به عنوان عامل اتصال عرضی دهنده غیرسمی و زیست سازگار، شبکه سه بعدی هیدروژل تشکیل شد. برای شناسایی خواص شیمیایی و ریخت شناسی، مقاومت حرارتی و ویژگی‌های مغناطیسی، از آنالیزهای مختلفی شامل طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، آزمون تفرق پرتو ایکس (EDX)، آنالیز ترموگراویمتری (TGA)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) استفاده شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت رفتار فرومغناطیسی دارد و بر اساس نمودارهای هیستریس مغناطیسی، اشباع مغناطیسی برابر $15/6 \text{ emu/g}$ است. آنالیز گرماسنجی نشان داد که اصلاح صمغ گوار و ایجاد کامپوزیت منجر به افزایش قابل توجه پایداری حرارتی شد بطوریکه وزن باقی مانده آن در دمای 800°C ، $72/60\%$ درصد است. همچنین، ساختار کریستالی و فازهای مکعبی ذرات کبالت فریت در شبکه هیدروژلی GG-grafted-PAA با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس تأیید گردید و تعبیه ذرات کبالت فریت و همچنین پلیمریزاسیون پیوندی و ایجاد اتصالات عرضی باعث بهبود خاصیت کریستالی کامپوزیت نهایی در مقایسه با صمغ گوار شد. تصاویر میکروسکوپی صمغ گوار و کامپوزیت نهایی نشان داد که پلیمریزاسیون پیوندی زنجیره‌های صمغ گوار و تعبیه شدن کبالت فریت سطوح صاف و غیرمتخلخل آن را به کلی تغییر داده است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر طبیعی، صمغ گوار، کبالت فریت، کامپوزیت هیدروژل، پلیمریزاسیون پیوندی

ایمیل نویسنده مسئول: fafrozi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۹/۱۳ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۸

۱- مقدمه

هیدروژل‌های پلی‌ساکاریدی به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، هزینه پایین و توانایی جذب بالای آب، کاربرد گسترده‌ای در زیست‌پزشکی یافته‌اند. این شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی با شبیه‌سازی بافت‌های طبیعی در زمینه‌های مختلف زیست‌پزشکی بسیار ارزشمند هستند و کاربردهای گوناگونی دارند [1-3]. هیدروژل‌های پلی‌ساکاریدی بر پایه صمغ‌های طبیعی، به دلیل توانایی تورم بدون حل شدن، زیست‌سازگاری، در دسترس بودن، در کاربردهای زیست‌پزشکی مانند دارورسانی، زخم‌پوش‌ها و مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختار شبکه‌ای آن‌ها امکان رهاسازی کنترل‌شده دارو، حفظ تعادل رطوبتی، و ایجاد محیطی مناسب برای رشد سلولی و بازسازی بافت را فراهم می‌سازد [4-7]. صمغ گوار یا گالاکتومانان یک پلی‌ساکارید غیر یونی است که از دانه‌های گیاه *Cyamopsis tetragonolobus* استخراج می‌شود. یک زنجیره اصلی (۱-۴)-متصل به بتا-d-مانوپیرانوز تشکیل شده است و شاخه‌هایی از موقعیت‌های ۶ آنها به آلفا-d-گالاکتوز به آنها متصل می‌شوند [8-10]. صمغ به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی فعال به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل، قابلیت اصلاح شیمیایی بالایی دارد و قابلیت جذب آب بسیار زیادی دارد و به عنوان عامل ژل‌کننده، پایدارکننده و امولسیون‌کننده ایده‌آل در صنایع غذایی، داروسازی و زیست‌پزشکی کاربرد دارد. [5,11,12]. هیدروژل‌های مبتنی بر گوار، با حفظ رطوبت و زیست‌سازگاری مطلوب، احتمال واکنش‌های التهابی را کاهش داده و امکان رهایش کنترل‌شده دارو را فراهم می‌کنند. با این حال، ضعف مکانیکی این هیدروژل‌ها، پژوهشگران را به سمت اصلاح ساختاری یا ترکیب آن با نانو مواد و پلیمرهای سنتزی سوق داده است تا استحکام،

پایداری و خواص عملکردی آن‌ها بهبود یابد [5,13,14]. یکی از روش‌های مؤثر برای اصلاح ساختاری گوار، بهره‌گیری از پلیمریزاسیون پیوندی و ایجاد اتصالات عرضی است که می‌تواند پیوندهای عرضی محکم‌تری ایجاد کرده و به تولید هیدروژل‌هایی با استحکام بالا و خواص بهینه‌تر منجر شود [15,16]. افزودن نانوذرات فلزی مانند نقره و طلا، موجب بهبود خواص ضدباکتریایی، کنترل رهایش دارو و افزایش زیست‌سازگاری برای کاربردهای پزشکی و ترمیم زخم می‌شود. [5,15]. به‌عنوان مثال، اصلاح صمغ گوار با پلیمریزاسیون پیوندی و افزودن نانومواد، استحکام مکانیکی و کنترل تورم هیدروژل‌ها را بهبود می‌بخشد و آن‌ها را برای دارورسانی حساس به pH مناسب می‌سازد. در یک مطالعه، هیدروژل تزریقی حاوی گوارگام آمینه‌شده، نانوذرات Fe_3O_4-ZnS و دوکسوروبیسین تهیه شد که آزادسازی تدریجی دارو را تا ۹۰٪ طی ۲۰ روز نشان داد [17]. در یک پژوهش، هیدروژل مبتنی بر صمغ گوار اولئات اصلاح‌شده با اسید متاکریلیک (GGO-g-PMAC) تهیه شد که در $pH=7/4$ تورم و رهایش دارویی بیشتری نسبت به $pH=2/1$ نشان داد و فاقد سمیت سلولی بود و ماتریسی مناسب برای رهایش کنترل‌شده تریامسینولون ایجاد کرد. [18]. در یک مطالعه دیگر، گوار اصلاح‌شده با اسید آکریلیک و آکریلونیتریل برای رهایش داروی تیموکینون استفاده شد و نتایج موفقیت‌آمیزی در زمینه رهایش دارو و سمیت‌سنجی به‌دست آمد [19]. در نهایت، پلیمریزاسیون گوار با هیدروکسی اتیل متاکریلات تحت تابش مایکروویو منجر به تولید هیدروژل حساس به pH برای تحویل داروی ۵-آمینو سالیسیلیک اسید شد [20]. نانوذرات مغناطیسی، به‌ویژه نانوذرات اکسید آهن، به دلیل زیست‌سازگاری و تجزیه‌پذیری در دهه اخیر بسیار

مورد توجه پژوهشگران در زمینه‌های مختلف قرار گرفته‌اند [21-24]. اخیراً نانومواد مغناطیسی مانند فریت‌های اسپینلی با خواص مغناطیسی بهبود یافته، مانند کبالت فریت (CoFe_2O_4)، به‌عنوان گزینه‌های برتر بررسی شده‌اند [8,25]. نانوذرات کبالت فریت با پایداری بالا، پراکندگی کلوئیدی مناسب و عدم تداخل با هموگلوبین، در مقایسه با نانوذرات اکسید آهن برتری دارند. این ویژگی‌ها، همراه با سختی مکانیکی و خواص فیزیکوشیمیایی مطلوب، آن‌ها را برای کاربردهای زیست‌پزشکی مانند حسگری زیستی، جداسازی، دارورسانی هدفمند و تصویربرداری متمایز می‌کند. [26]

در راستای این پیشرفت‌ها، کار جدیدی در این تحقیق به منظور توسعه یک کامپوزیت هیدروژلی پیشرفته‌تر انجام شده است. برای تهیه این کامپوزیت هیدروژلی ابتدا، ذرات مغناطیسی کبالت فریت از طریق روش هم رسوبی نمک‌های آهن کلرید و کبالت کلرید در محیط بازی تهیه شدند. سپس واکنش کوپلیمریزاسیون پیوندی آکریلیک اسید بر روی زنجیره پلیمری صمغ گوار با استفاده از آغازگر رادیکالی آمونیوم پرسولفات انجام گرفت. در ادامه، ذرات کبالت فریت که پیش‌تر تهیه شده بودند، در حین تکمیل واکنش پلیمریزاسیون به محیط واکنش اضافه شدند. پس از پایان پلیمریزاسیون، مخلوط واکنش به تدریج به محلول رقیق بوراکس به عنوان یک عامل اتصال عرضی اضافه شد و با ایجاد اتصالات عرضی شبکه‌ای هیدروژل سه بعدی و پایدار تشکیل شد. کامپوزیت هیدروژلی تهیه شده دارای

مزایای قابل توجهی است. استفاده از صمغ گوار گام به‌عنوان یک پلیمر طبیعی زیست‌سازگار، به کاهش نگرانی‌های زیست‌محیطی و افزایش کاربردهای زیست‌پزشکی کمک می‌کند، پیوند آکریلیک اسید به صمغ گوار، ظرفیت بارگذاری مولکول‌های زیست‌فعال را افزایش می‌دهد. استفاده از بوراکس به‌عنوان عامل اتصال عرضی، پایداری شبکه و خاصیت جذب آب هیدروژل را بهبود می‌بخشد. این ویژگی، شرایط مناسب برای فرآیندهای زیستی در محیط‌های مرطوب را فراهم می‌کند. افزودن ذرات کبالت فریت، خواص فرومغناطیسی، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی را تقویت می‌کند. در نهایت، ترکیب خواص مکانیکی و حرارتی بهبودیافته و زیست‌سازگاری در یک سیستم، این کامپوزیت را از دیگر هیدروژل‌های مشابه متمایز می‌کند و امکان کاربردهای نوین و مؤثر در درمان‌های پزشکی را فراهم آورد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد نیاز با خلوص بالا از شرکت‌های معتبر خارجی مانند سیگما-آلدردیج و داخلی نوترون تأمین و استفاده شده‌اند، که شامل آهن نیترات ۹ آب^۱ (۹۸.۰٪)، کبالت کلرید ۶ آب^۲ (۹۸.۰٪)، سدیم هیدروکسید^۳ (۹۸.۰٪)، آمونیوم پرسولفات^۴ (۹۸.۰٪)، بوراکس^۵ (۹۹.۰٪)، آکریلیک اسید^۶ (۹۹.۰٪)، صمغ گوار^۷، اتانول^۸ (۹۶.۰٪) هستند. روش‌های مختلف طیف‌سنجی و میکروسکوپی برای شناسایی نمونه‌ها به کار گرفته شده‌اند که شامل موارد زیر

^۱ $8\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4])$

^۲ Acrylic acid (Anhydrous, contains 200.0 mg/L MEHQ as an inhibitor)

^۳ CAS No.: 9000-30-0

^۴ Ethanol

^۱ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

^۲ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

^۳ NaOH

^۴ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

است؛ FTIR مدل 8400S از شیمادزو (ژاپن)، EDX با استفاده از دستگاه VEGA-TESCAN-XMU (جمهوری چک)، XRD مدل DRON-8 (سن پترزبورگ، روسیه)، BET با استفاده از دستگاه Micrometics ASAP2020 (امریکا)، VSM با استفاده از دستگاه Meghnatis (ایران)، TGA با استفاده از دستگاه AHR-STA 504 (آلمان)، FESEM با استفاده از دستگاه KYKY-EM8000F (چین).

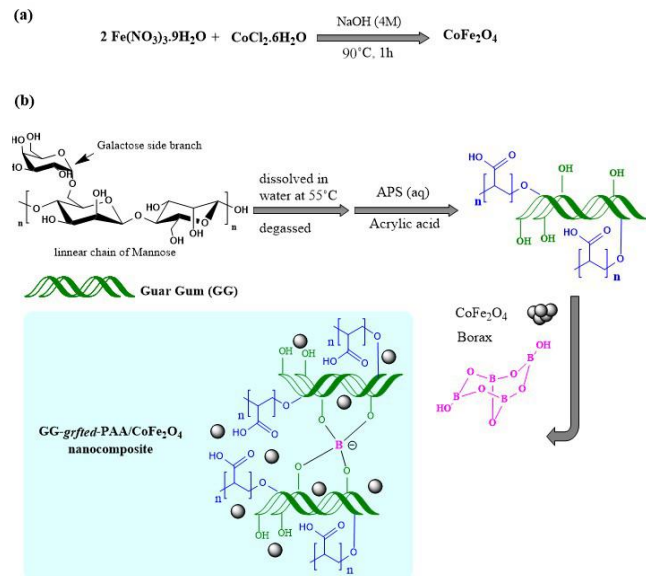
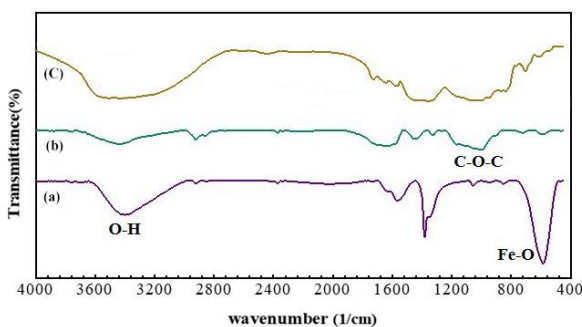
۲-۲- روش تهیه ذرات کبالت فریت (CoFe_2O_4) (MNP)

ذرات مغناطیسی کبالت فریت از طریق یک روش ساده هم رسوبی ساده، بر اساس روش‌های گزارش شده در مقالات، و با اعمال تغییرات مناسب تهیه شدند [27,28] (شکل 1a). به این منظور، ۳/۲۳ گرم (۸/۰ میلی مول) نیترات آهن ۹ آب ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$)، ۱/۰۹ گرم (۴/۰ میلی مول) کلرید کبالت ۶ آب ($(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به یک فلاسک دو گردنه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت جو نیتروژن هم زده شد. سپس، ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۴ مولار به آرامی به مخلوط واکنش اضافه شد و دما به ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. این واکنش به مدت ۱ ساعت ادامه یافت تا ذرات کبالت فریت تشکیل شوند. پس از خنک شدن، رسوب سیاه رنگ به صورت مغناطیسی جدا و ۱۰ تا ۱۵ بار با آب مقطر شسته شد تا pH به حالت خنثی برسد. در پایان، ذرات کبالت فریت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد خشک شدند.

۲-۳- روش تهیه کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄

کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ از طریق پلیمریزاسیون پیوندی آکرلیک اسید (AA) بر روی صمغ گوار (GG) با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد در یک سیستم آبی و با استفاده از آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و در حضور ذرات کبالت فریت تهیه شد (شکل 1b). مراحل واکنش به صورت زیر است: ابتدا ۰/۵ گرم GG در یک فلاسک دو گردنه با حجم ۲۵۰ میلی لیتر حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد حل شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت نیتروژن به عنوان گاز بی اثر دی گاز شد. پس از آن، محلول آمونیوم پرسولفات (APS) (۰/۲۳ گرم (۱ میلی مول)) در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره تحت جو نیتروژن به مخلوط افزوده شد. پس از ۴۵ دقیقه مونومر AA (۰/۱۱۴ گرم در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر) به آرامی به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. پس از ۲۰ دقیقه، ذرات از پیش تهیه شده CoFe₂O₄ (۰/۲۵ گرم) در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر که با استفاده از اولتراسونیک کاملاً پخش شدند به تدریج به مخلوط واکنش اضافه شد. در نهایت، پس از ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، محتوای فلاسک به یک بشر بزرگ حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول بوراکس به عنوان عامل اتصال عرضی (شبکه ساز) شیمیایی افزوده شد. پس از یک ساعت، اتانول به محلول اضافه شد که منجر به تشکیل هیدروژل شد. محصول به دست آمده با اتانول و آب مقطر متناوباً شسته شد تا بوراکس و مواد واکنش نکرده باقی مانده خارج شوند و در آخر با دستگاه فریز درایر خشک گردید.

قرار دارند. **شکل ۲b** به ماده صمغ گوار (GG) مربوط می‌شود. باند جذبی در ناحیه 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل است که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار صمغ گوار است. همچنین، جذب‌های ضعیف در نواحی 2922 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H در گروه‌های متیلن و متیل نسبت داده می‌شوند. ارتعاشات خمشی گروه‌های CH_2 - در ناحیه 1410 cm^{-1} ظاهر شدند و همچنین جذب مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی C-O-C در محدوده 1166 cm^{-1} مشاهده می‌شود [30]. **شکل ۲c** طیف نمونه GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ را نشان می‌دهد که شامل مجموعه‌ای از باندهای جذبی مربوط به ترکیب نهایی است. جذب پهنی که محدوده $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید است. جذب ظاهر شده در محدوده فرکانس $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیلی کربوکسیلیک اسید از پلی‌آکرلیک اسید مربوط است که به زنجیره صمغ گوار پیوند خورده است. پیوندهای C-O-C در فرکانس 1160 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. همچنین، جذب ظاهر شده در فرکانس 587 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود ذرات مغناطیسی کبالت فریت است و نشان‌دهنده این است که این ذرات در ساختار نهایی کامپوزیت به خوبی حفظ شده‌اند.



شکل ۱- روش تهیه کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄

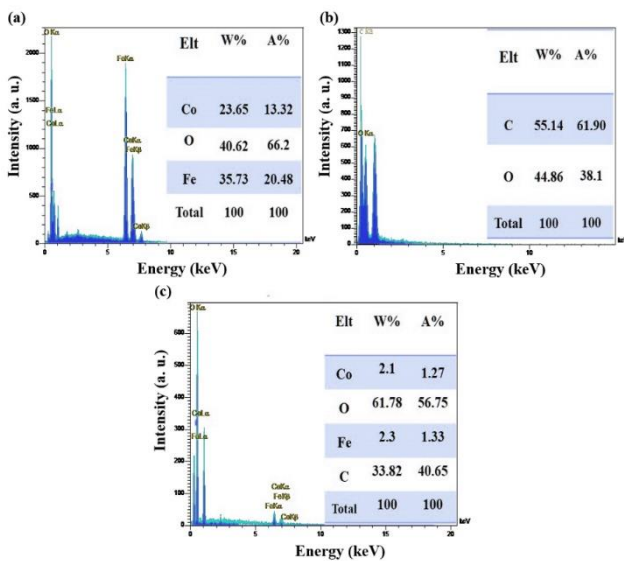
3- نتایج و بحث

۱-۳- شناسایی و مشخصه یابی

۱-۱-۳- ارزیابی طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی FTIR به عنوان یک ابزار کلیدی برای تأیید مراحل تهیه کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ و شناسایی گروه‌های عاملی مورد نظر مورد استفاده قرار گرفت. این تکنیک به ویژه در شناسایی پیوندها و گروه‌های شیمیایی موجود در ساختار مواد مفید است. **شکل ۲a**، طیف کبالت فریت، دو باند ارتعاشی در حدود $600\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد که به تشکیل ساختار اسپینل CoFe₂O₄ نسبت داده می‌شود. جذب قوی مشاهده شده در 587 cm^{-1} به ارتعاش Fe-O مربوط می‌شود. جذب ضعیف در فرکانس حدود 450 cm^{-1} به ارتعاشی Co-O در ساختار فریت نسبت داده شده است [29]. CoFe₂O₄ یک فریت اسپینل معکوس است، در حالی که یون‌های Fe³⁺ و Co²⁺ به ترتیب در سایت‌های تتراهدرال و اکتاهدرال

پیک های شاخص $K\alpha$ و $K\beta$ و $L\alpha$ عناصر کبالت و آهن و همچنین پیک های $K\alpha$ عناصر کربن و اکسیژن را نشان می دهد. وجود این پیک های شاخص می تواند نشان دهنده موفقیت در پلیمریزاسیون پیوندی PAA بر روی زنجیره GG است. این نتایج به وضوح نشان می دهند که ترکیب نهایی شامل تمامی عناصر مورد انتظار است.



شکل ۳- نتایج آزمون تفرق پرتو ایکس نمونه های (a) GG-grafted، (b) GG، CoFe₂O₄ و (c) PAA/CoFe₂O₄.

۳-۱-۳- بررسی ریخت شناسی با استفاده از آنالیز

FESEM

تصاویر FESEM برای بررسی مورفولوژی، تجمع ذرات و توزیع اندازه ذرات به کار گرفته شده است. تصاویر FESEM از GG و GG-grafted- در شکل های **۴a**، **۴b** ارائه شده است. شکل **۴a** تصویر FESEM صمغ گوار است که سطحی نسبتاً صاف و منظم را بدون وجود حفرات نشان می دهد. این ویژگی ها نشان دهنده ساختار یکنواخت GG است و تأیید می کند که در این مرحله، سطحی غیر

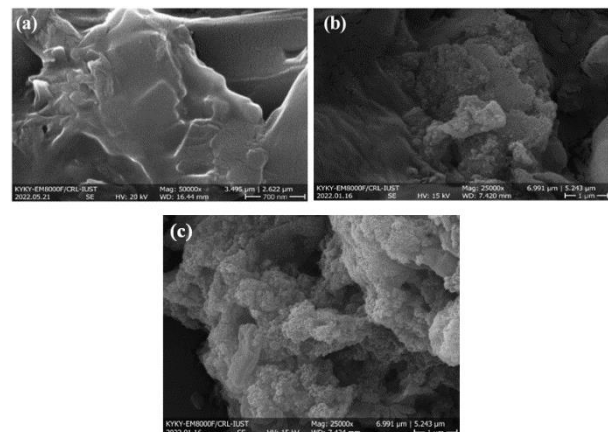
شکل ۲- طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه (a) GG-grafted - (c) و GG (b)، CoFe₂O₄ PAA/CoFe₂O₄.

۳-۱-۲- تحلیل آنالیز عنصری با آزمون تفرق پرتو ایکس (EDX)

تحلیل EDX به منظور شناسایی عناصر سازنده و ترکیب درصد آنها در CoFe₂O₄، GG، GG-grafted و PAA/CoFe₂O₄ انجام شد. در شکل **۳a** نمودار EDX ذرات مغناطیسی CoFe₂O₄ نمایش داده شده است که دارای اطلاعات دقیقی درباره ترکیب عنصری ارائه می دهد. در این طیف، در این طیف، پیک های مربوط به عناصر Co، Fe و O به خوبی و با شدت بالا مشاهده می شوند که به انتقالات الکترونی خاصی مرتبط هستند. برای کبالت، پیک های $K\alpha$ و $K\beta$ به ترتیب در حدود انرژی های ۶/۹ و ۷/۶ کیلو الکترون ولت ظاهر می شوند که ناشی از انتقالات الکترونی از لایه های L به K است. همچنین، پیک $L\alpha$ حدود ۰/۷۷ کیلو الکترون ولت ظاهر شدند که به انتقالات از لایه های M به L مربوط می شود. برای آهن، پیک های $K\alpha$ و $K\beta$ به ترتیب در حدود ۶/۴ و ۷/۰۵ کیلو الکترون ولت مشاهده می شوند. همچنین، پیک $L\alpha$ حدود ۰/۷۰ کیلو الکترون ولت ظاهر شدند که به انتقالات از لایه های M به L مربوط می شود. علاوه بر این ها، یک پیک $K\alpha$ مربوط به عنصر اکسیژن حدود ۰/۶۰ کیلو الکترون ولت ظاهر شدند که به انتقالات از لایه های L به K مربوط است. شکل **۳b** به GG مربوط می شوند. در این شکل، پیک های $K\alpha$ مربوط به عناصر کربن (C) و اکسیژن (O) در حدود ۰/۲۷ و ۰/۵۵ کیلو الکترون ولت مشاهده می شود. در شکل **۳c**، طیف EDX نمونه کامپوزیت GG-grafted- PAA/CoFe₂O₄ نمایش داده شده است. این طیف

کوچک در این نمودار نشان‌دهنده فرومغناطیسی بودن ذرات CoFe_2O_4 است [31]. این ویژگی‌ها به تأثیر قابل توجه CoFe_2O_4 و بر روی خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها اشاره دارد. نمودار VSM نمونه کامپوزیت - $\text{GG-grafted PAA/CoFe}_2\text{O}_4$ مقادیر اشباع مغناطیسی 1 emu g^{-1} را نشان می‌دهند. هرچند مقدار اشباع مغناطیسی در این کامپوزیت کاهش یافته است، اما حلقه هیستریزس هنوز قابل مشاهده است و به دلیل وجود جزء مغناطیسی کبالت فریت حفظ شده است. کاهش در خاصیت مغناطیسی به وجود اجزای غیرمغناطیسی در کامپوزیت نسبت داده می‌شود، به ویژه صمغ گوار پیوند زده شده با پلی آکرلیک اسید (GG-grafted PAA) و نیز بوراکس به عنوان عامل شبکه ساز که با کاهش نسبت وزنی فاز مغناطیسی، منجر به کاهش کلی اشباع مغناطیسی می‌شوند. با این حال، تعبیه ذرات کبالت فریت در شبکه سه بعدی هیدروژل GG-grafted PAA به ایجاد خواص مغناطیسی منجر شده است. مقایسه نمودار VSM کامپوزیت تهیه شده در این پژوهش با دیگر هیدروژل‌های مغناطیسی پایدار گزارش شده مانند نمونه‌های هیدروژل زیست کامپوزیت نقطه کوانتومی گرافن مغناطیسی-کیتوسان (با اشباع مغناطیسی $2/78 \text{ emu/g}$) [32]، آهن مغناطیسی بر پایه سدیم کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده با آکریل آمید و آکرلیک اسید (با اشباع مغناطیسی $0/35 \text{ emu/g}$) [33]، مشخص کرد که دارای اشباع مغناطیسی قابل قبول است.

متخلخل و پایدار در دسترس است. تصویر $\text{GG-grafted PAA/CoFe}_2\text{O}_4$ در شکل ۵b,c نشان‌دهنده مورفولوژی GG پس از پلیمریزاسیون پیوندی با AA در حضور کبالت فریت است. ساختارهای کروی متورم مشاهده شده بر روی سطح صاف به واکنش‌های پلیمریزاسیون پیوندی همگن AA بروی زنجیره‌های GG و همچنین واکنش‌های اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمری نسبت داده می‌شود. این تغییرات مورفولوژیکی می‌تواند نشان‌دهنده موفقیت در فرایند پلیمریزاسیون و ایجاد ویژگی‌های جدید در کامپوزیت است.

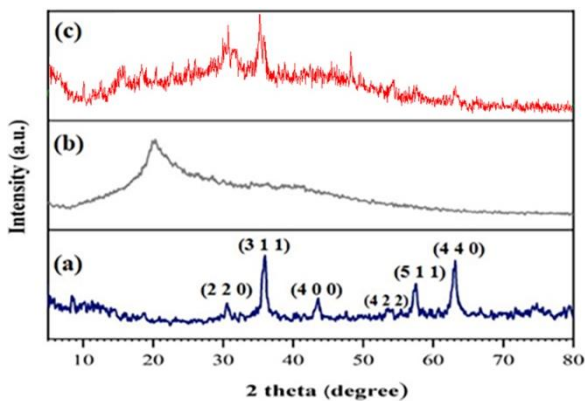


شکل ۴- تصاویر FESEM نمونه‌های (a) GG، (b,c) GG-grafted PAA/CoFe₂O₄

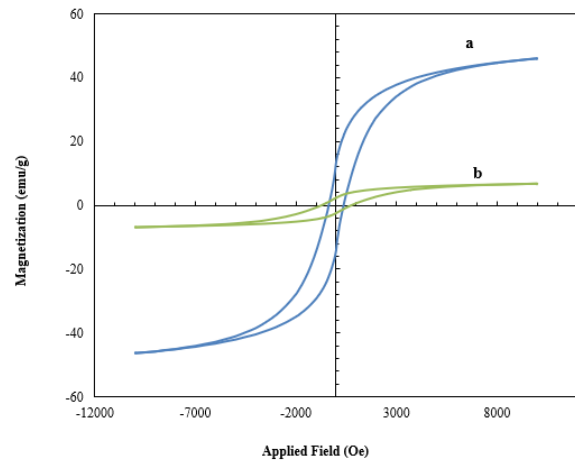
۴-۱-۳- بررسی ویژگی‌های مغناطیسی با استفاده از آنالیز (Vibrating Sample Magnetometer)

در این آنالیز به ارزیابی ویژگی‌های مغناطیسی $\text{GG-grafted PAA/CoFe}_2\text{O}_4$ و CoFe_2O_4 پرداخته شد. نمودار VSM در شکل ۵ در محدوده میدان مغناطیسی $10 - 10 + \text{kOe}$ نمایش داده شده است. مقدار اشباع مغناطیسی برای نمونه CoFe_2O_4 ، 1 emu g^{-1} است. وجود یک حلقه هیستریزس

پیوندهای بلوری در پلیمر طبیعی GG است و می‌تواند اطلاعاتی درباره ساختار و خلوص آن ارائه دهد [30]. به‌طور کلی، نتایج تحلیل XRD تأییدکننده وجود فازهای بلوری در ذرات از CoFe_2O_4 و همچنین ساختار طبیعی GG هستند. در ادامه، الگوی XRD مربوط به کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ در شکل 6c، قله‌های شاخصی در $2\theta = 15^\circ, 18^\circ, 20^\circ, 22^\circ, 24^\circ, 25^\circ, 31^\circ, 35^\circ, 47^\circ, 62^\circ$ مشاهده می‌شود. این الگو با دارا بودن پیک های شاخص CoFe_2O_4 البته با شدت کمتر وجود ذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 را تأیید می‌کند. حضور این پیک‌ها نشان‌دهنده موفقیت در ترکیب GG-grafted PAA با CoFe_2O_4 و حفظ ساختار بلوری ذرات مغناطیسی است. تحلیل آنالیز XRD نشان می‌دهد که پلیمرزاسیون پیوندی PAA روی زنجیره پلیمری GG و بویژه تعبیه ذرات CoFe_2O_4 در شبکه سه بعدی هیدروژل در حین فرایند پلیمرزاسیون منجر به تغییرات قابل توجهی در ساختار کریستالی GG شده است و تأثیر این تغییرات در بهبود ویژگی‌های مورفولوژیکی و عملکردی هیدروژل کامپوزیت قابل توجه است.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های (a) CoFe_2O_4 ، (b) GG، (c) GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄



شکل ۶- نتایج آزمون VSM نمونه‌ها (a) CoFe_2O_4 ، (b) GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄

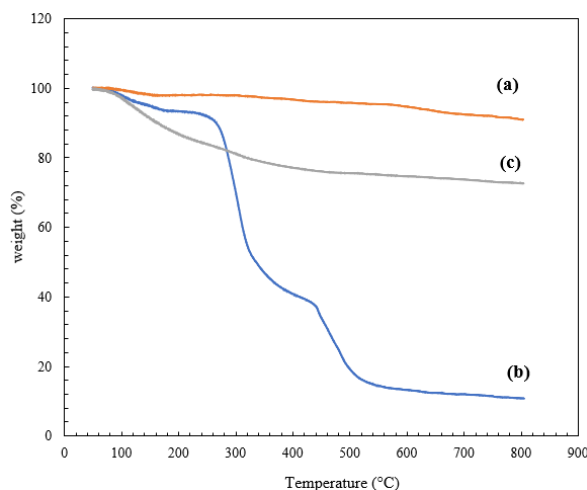
۵-۱-۳- بررسی ساختار کریستالی با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

در آنالیز XRD به بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها پرداخته شد. الگوهای XRD از نمونه‌های CoFe_2O_4 ، GG و کامپوزیت GG-grafted PAA/CoFe₂O₄ در شکل 6 نمایش داده شده است. طبق الگوی XRD در شکل 6a، ذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 دارای فازهای مکعبی و بدون ناخالصی هستند. پیکهای قوی از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به شبکه بلوری از نوع f.c.c CoFe_2O_4 مشاهده می‌شود. این پیک‌ها با موقعیت پیک‌های استاندارد در الگوی پراش (JCPDS #22-1086) مطابقت دارند. موفقیت در تشکیل فاز مکعبی نشان‌دهنده ساختار اسپینل از CoFe_2O_4 است که با داده‌های FTIR تأیید می‌شود [34]. الگوی XRD ارائه شده در شکل 6b به نمونه GG مربوط می‌شود که در آن یک قله در حدود $2\theta = 20^\circ$ مشاهده می‌شود. این پیک نشان‌دهنده وجود

۵-۱-۳- بررسی پایداری حرارتی با استفاده از آنالیز ترموگراویمتریک (TGA)

تحلیل آنالیز TGA به بررسی پایداری حرارتی و تغییرات وزنی مواد در دماهای مختلف پرداخته و اطلاعات مهمی در مورد ویژگی‌های حرارتی آنها ارائه می‌دهد. پایداری حرارتی نمونه‌های GG، CoFe₂O₄ و GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ مورد بررسی قرار گرفته و در شکل ۶ نمایش داده شده است. ذرات CoFe₂O₄ تنها ۱۰٪ از وزن خود را تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از دست می‌دهند. مرحله اول کاهش وزن (۲٪) در دمای زیر ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که مربوط به از دست رفتن آب محبوس شده است. کاهش وزن ۴٪ بعدی در محدوده دمایی ۱۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ناشی از تجزیه گروه‌های نیترات یا تغییر شکل فازهای فریت است. نمودار ترموگرام صمغ گوار سه مرحله کاهش وزن را نشان داده است [35]. اولین ناحیه کاهش وزن صمغ گوار بین دماهای ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که درصد کاهش وزن ۸/۶ درصدی را نشان می‌دهد که به دلیل رطوبت موجود در نمونه باشد. بیشترین کاهش وزن، حدود ۴۷ درصد، بین دماهای ۲۵۰ تا ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که مربوط به جدا شدن گروه‌های عاملی مختلف از زنجیره اصلی صمغ گوار و نیز تجزیه بخشی از زنجیره اصلی گالاکتومانان است و در نهایت، آخرین مرحله از تجزیه حرارتی و جداسازی کامل زنجیره‌های پلیمر از یکدیگر با کاهش وزن ۳۳/۲ درصدی تا دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌پذیرد [36]. اما نمودار TGA نمونه کامپوزیت GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ تفاوت قابل توجهی با صمغ گوار

تنها دارد و پایداری حرارتی بسیار بالاتری دارد. همانطور که در نمودار دو نمونه قابل مشاهده است، وزن باقیمانده کامپوزیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۷۲/۶۰ درصد است که به مراتب بیشتر از وزن باقی مانده صمغ گام، ۱۰/۷۶ درصد، است و در دماهای بسیار بالاتر قابل استفاده است. این افزایش پایداری حرارتی عمدتاً به خاطر تعبیه ذرات معدنی CoFe₂O₄ در هیدروژل و نیز تا حدودی به خاطر پلیمریزاسیون پیوندی آکرلیک اسید روی زنجیره‌های صمغ گوار و نیز ایجاد اتصالات عرضی است.



شکل ۶- آنالیز TGA نمونه‌های (a) CoFe₂O₄، (b) GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ (c) GG.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، کامپوزیت دوستدار محیط زیست GG-grafted-PAA/CoFe₂O₄ با ترکیب صمغ گوار و پلی‌آکرلیک اسید به همراه ذرات مغناطیسی کبالت فریت تهیه گردید. نتایج آنالیزهای شناسایی و مشخصه‌یابی این کامپوزیت نشان‌دهنده ویژگی‌های مطلوبی است که از همه

این اثر تحت حمایت مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۲۶۰۱۴ انجام شده است.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

۵- منابع

1. Shi, Z. *et al.*, Electroconductive natural polymer-based hydrogels, *Biomaterials* at <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.09.020> 2016.
2. George, M. & Abraham, T. E., pH sensitive alginate-guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs, *Int. J. Pharm.* 2007 doi:10.1016/j.ijpharm.2006.11.009.
3. Zhao, L. *et al.*, Natural Polymer-Based Hydrogels: From Polymer to Biomedical Applications, *Pharmaceutics* at <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15102514> 2023.
4. Verma, D. & Sharma, S. K., Recent advances in guar gum based drug delivery systems and their administrative routes, *International Journal of Biological Macromolecules* at <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.087> 2021.
5. Palem, R. R., Shimoga, G., Rao, K. S. V. K., Lee, S. H. & Kang, T. J., Guar gum graft polymer-based silver nanocomposite hydrogels: synthesis, characterization and its biomedical applications, *J. Polym. Res.* 2020 doi:10.1007/s10965-020-2026-8.
6. Singh, B., Sharma, S. & Dhiman, A.,

اجزای سازنده نشأت می‌گیرد. این ویژگی‌ها شامل، ساختار مطلوب و مقاومت حرارتی قابل توجه و آبدوستی مناسب است که هر یک به‌تنهایی و در کنار یکدیگر، عملکرد کامپوزیت را بهبود می‌بخشند. فرآیند پلیمریزاسیون آکرلیک اسید بر روی صمغ گوار به‌همراه استفاده از بوراکس به عنوان عامل اتصال عرضی غیرسمی و سازگار با محیط زیست، منجر به ایجاد یک هیدروژل چندمنظوره سه‌بعدی شده است. این هیدروژل به‌دلیل ساختار سه‌بعدی و قابلیت جذب آب بالا، می‌تواند به‌عنوان یک بستر مناسب برای داروها و عوامل درمانی عمل کند. در این راستا، تعبیه ذرات CoFe_2O_4 در بستر هیدروژل GG-grafted-PAA ، ضمن حفظ خواص هیدروژل، به افزایش ویژگی‌های مغناطیسی و پایداری مکانیکی و حرارتی کمک می‌کند. به‌طور کلی، کامپوزیت $\text{GG-grafted-PAA/CoFe}_2\text{O}_4$ به دلیل دارا بودن قابلیت‌های زیست‌سازگاری، به‌علاوه ساختار سه‌بعدی و متخلخل هیدروژل و خاصیت فرومغناطیسی، پتانسیل بالایی برای کاربردهای زیست‌پزشکی، به‌ویژه در زمینه دارورسانی و ترمیم زخم دارد. این کامپوزیت می‌تواند به‌عنوان یک گزینه نوآورانه برای درمان زخم‌ها و کنترل عفونت‌ها مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت، نتایج این پژوهش می‌تواند راه‌گشای تحقیقات آینده در زمینه توسعه کامپوزیت‌های سازگار با محیط‌زیست و کارآمد در درمان‌های پزشکی باشند.

حامی مالی

- Drug Delivery and Tissue Engineering*, 2023. doi:10.1016/B978-0-323-98827-8.00019-9.
13. Sharma, G. *et al.*, Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review, *Carbohydrate Polymers* at <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.053> 2018.
 14. Ghauri, Z. H. *et al.*, Development and evaluation of pH-sensitive biodegradable ternary blended hydrogel films (chitosan/guar gum/PVP) for drug delivery application, *Sci. Rep.* 2021 doi:10.1038/s41598-021-00452-x.
 15. Palem, R. R., Madhusudana Rao, K. & Kang, T. J., Self-healable and dual-functional guar gum-grafted-polyacrylamidoglycolic acid-based hydrogels with nano-silver for wound dressings, *Carbohydr. Polym.* 2019 doi:10.1016/j.carbpol.2019.115074.
 16. Mukherjee, B. *et al.*, Guar gum-based nanomaterials in drug delivery and biomedical applications, *Biopolymer-Based Nanomaterials in Drug Delivery and Biomedical Applications*, 2021. doi:10.1016/B978-0-12-820874-8.00016-6.
 17. Murali, R., Vidhya, P. & Thanikaivelan, P., Thermoresponsive magnetic nanoparticle - Aminated guar gum hydrogel system for sustained release of doxorubicin hydrochloride, *Carbohydr. Polym.* 2014 doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.076.
 18. Shahid, M. *et al.*, Graft polymerization of guar gum with acryl amide irradiated by microwaves for colonic drug delivery, *Int. J. Biol. Macromol.* 2013 doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.08.018.
 19. Pal, R. R. *et al.*, Synthesis of pH-sensitive crosslinked guar gum-g-
Acacia gum polysaccharide based hydrogel wound dressings: Synthesis, characterization, drug delivery and biomedical properties, *Carbohydr. Polym.* 2017 doi:10.1016/j.carbpol.2017.02.039.
 7. Pacelli, S. *et al.*, Gellan gum methacrylate and laponite as an innovative nanocomposite hydrogel for biomedical applications, *Eur. Polym. J.* 2016 doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.02.007.
 8. Mehdi Salehi, M. *et al.*, Highly efficient remediation of chlorpyrifos and malachite green by an SBA-15 incorporated guar gum-grafted-poly (acrylic acid)/cobalt ferrite matrix for water purification, *Arab. J. Chem.* 2024 doi:10.1016/j.arabjc.2024.105751.
 9. Sharahi, M., Bahrami, S. H. & Karimi, A., A comprehensive review on guar gum and its modified biopolymers: Their potential applications in tissue engineering, *Carbohydr. Polym.*, **347**, 122739 2025.
 10. Mandal, S., Hwang, S. & Shi, S. Q., Guar gum, a low-cost sustainable biopolymer, for wastewater treatment: A review, *International Journal of Biological Macromolecules* at <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.039> 2023.
 11. Prabakaran, M., Prospective of guar gum and its derivatives as controlled drug delivery systems, *International Journal of Biological Macromolecules* at <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.04.022> 2011.
 12. Sudha, P. N., Pavithra, S., Murali, V. P., Alaswad, S. O. & Arunachalam, P., Advances in guar gum-based materials in biomedical applications with special reference to tissue engineering applications, *Natural Biopolymers in*



- Nanostructure Chem.* 2023
doi:10.1007/s40097-022-00471-8.
26. Srinivasan, S. Y., Paknikar, K. M., Bodas, D. & Gajbhiye, V., Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology, *Nanomedicine* at <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0379> 2018.
27. Albalah, M. A., Alsabab, Y. A. & Mustafa, D. E., Characteristics of co-precipitation synthesized cobalt nanoferrites and their potential in industrial wastewater treatment, *SN Appl. Sci.* 2020 doi:10.1007/s42452-020-2586-6.
28. Thakur, P. *et al.*, Structural, morphological, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nano-ferrites synthesized via Co-precipitation route, *Mater. Today Proc.* 2023
doi:10.1016/j.matpr.2022.12.233.
29. Ahmadi, R., Imani, M. & Tadjarodi, A., Microwave Assisted Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles by Utilizing Organic Promoters and Evaluation of Its Properties, 2021. doi:10.3390/ecsoc-24-08351.
30. Khan, N., Kumar, D. & Kumar, P., Silver nanoparticles embedded guar gum/ gelatin nanocomposite: Green synthesis, characterization and antibacterial activity, *Colloids Interface Sci. Commun.* 2020
doi:10.1016/j.colcom.2020.100242.
31. Nguyen, V. C. & Huynh, T. K. N., Reusable nanocomposite of CoFe₂O₄/chitosan-graft- poly(acrylic acid) for removal of Ni(II) from aqueous solution, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2014 doi:10.1088/2043-6262/5/2/025007.
32. Poursadegh, H., Barzegarzadeh, M. & poly(acrylic acid-co-acrylonitrile) for the delivery of thymoquinone against inflammation, *Int. J. Biol. Macromol.* 2021
doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.05.072.
20. Mahto, A. & Mishra, S., Design, development and validation of guar gum based pH sensitive drug delivery carrier via graft copolymerization reaction using microwave irradiations, *Int. J. Biol. Macromol.* 2019
doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.07.063.
21. Ghazanfari, M. R., Kashefi, M., Shams, S. F. & Jaafari, M. R., Perspective of Fe₃O₄ Nanoparticles Role in Biomedical Applications, *Biochemistry Research International* at <https://doi.org/10.1155/2016/7840161> 2016.
22. Ganapathe, L. S., Mohamed, M. A., Yunus, R. M. & Berhanuddin, D. D., Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation, *Magnetochemistry* at <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068> 2020.
23. Aliabadi, H. A. M. *et al.*, Magnetic xanthan gum-silk fibroin hydrogel: A nanocomposite for biological and hyperthermia applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 2023
doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.127005.
24. Hassanzadeh-Afruzi, F. *et al.*, Utilizing magnetic xanthan gum nanocatalyst for the synthesis of acridindion derivatives via functionalized macrocycle Thiocalix[4]arene, *Sci. Rep.* 2023
doi:10.1038/s41598-023-49632-x.
25. Hassanzadeh-Afruzi, F., Maleki, A. & Zare, E. N., Novel eco-friendly acacia gum-grafted-polyamidoxime@copper ferrite nanocatalyst for synthesis of pyrazolopyridine derivatives, *J.*



- Amini-Fazl, M. S., Synthesis of Magnetic Graphene Quantum Dot/Chitosan Bionanocomposite Hydrogel Beads for Drug Delivery System, 2023.
33. Geramipour, M., kurdtabar, M. & Rezanejade Bardajee, G., Synthesis and Characterization of Iron Magnetic Nanocomposite Hydrogel Based on Modified Sodium Carboxymethyl Cellulose Using Acrylamide and Acrylic Acid and Investigation of Drug Delivery Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **29**, ,265–275 2016.
34. Rostami, H. & Shiri, L., CoFe₂O₄@SiO₂-PA-CC-guanidine nanoparticles: A novel, efficient, and recyclable catalyst for the synthesis of 3,5-disubstituted-2,6-dicyanoaniline derivatives, *Appl. Organomet. Chem.* 2020 doi:10.1002/aoc.5599.
35. Sivagurunathan, P. & Gibin, S. R., Preparation and characterization of nanosized cobalt ferrite particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016 doi:10.1007/s10854-016-4915-5.
36. Mahto, A. & Mishra, S., Guar Gum Grafted Itaconic Acid: A Solution for Different Waste Water Treatment, *J. Polym. Environ.* 2021 doi:10.1007/s10924-021-02125-2.